

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/98246 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/215,
57/05, B01J 23/28

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06821

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2001 (15.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 29 338.7 20. Juni 2000 (20.06.2000) DE
100 33 121.1 7. Juli 2000 (07.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BORGMEIER,
Frieder [DE/DE]; Bellenstrasse 44, 68163 Mannheim
(DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse
4, 67487 Maikammer (DE). HIBST, Hartmut
[DE/DE]; Branichstrasse 23, 69198 Schriesheim (DE).
MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhof-
strasse 82, 76297 Stutensee (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/98246 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ACRYLIC ACID BY MEANS OF HETEROGENEOUS CATALYSED
VAPOUR-PHASE OXIDATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE DURCH HETEROGEN KATALYSIERTE GAS-
PHASENOXIDATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of acrylic acid by means of heterogeneous catalysed vapour-
phase oxidation on a multimetal oxide mass. Said mass contains the elements Mo, V and Te and/or Sb and is obtained by hydrother-
mal production.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation an einer Mul-
timetalloxidmasse, die die Elemente Mo, V, und Te und/oder Sb enthält und auf hydrothermalestem Herstellweg gewonnen wird.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an
 10 einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I,



mit

15

M^1 = Te und/oder Sb,

M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Ga, Pt, Bi, B und Ce,

20 b = 0,01 bis 1,

c = 0,01 bis 1,

d = 0,01 bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

25

Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 608 838, EP-A 529 853, Proceedings ISO'99, Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767 164, Catalysis Today 49 (1999) S. 141-153,
 30 EP-A 962 253, Applied Catalysis A: General 194 bis 195 (2000) S. 479 bis 485, JP-A 11/169716, EP-A 895 809 und DE-A 19835247. Multimetalloxidmassen mit einer Zusammensetzung wie die Multimetalloxidmassen I sind auch aus der WO 00-29106 bekannt.

35 Es ist ebenfalls bekannt, Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure zu verwenden (vgl. z.B. JP-A 11/169716, EP-A 962 253, Proceedings ISO'99, Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999,
 40 WO 00-29106 und EP-A 608 838).

Acrylsäure ist eine wichtige ethylenisch ungesättigte Verbindung, die sowohl als solche als auch in Gestalt ihrer Alkylester zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung findet.

45

2

Denjenigen Schriften, die Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure empfehlen, ist gemein, die Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I dadurch herzustellen, daß bei Normaldruck (1 atm) zunächst aus Quellen (Ausgangsverbindungen) ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges Trockengemisch erzeugt und dieses anschließend durch thermische Behandlung in ein aktives Oxid überführt wird.

10

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann dabei in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der thermischen Behandlung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser, üblicherweise in wäßriger Form. Dabei werden die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach Trocknung thermisch behandelt. Charakteristisch für die beschriebene Herstellweise des Standes der Technik ist, daß alle Herstellungsschritte bei Atmosphärendruck durchgeführt werden.

Nachteilig an den so hergestellten Multimetalloxidmassen I des Standes der Technik ist jedoch, daß ihre Selektivität der Acrylsäurebildung bei einer Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure nicht voll zu befriedigen vermögen.

Ein anderes Defizit weisen die vorgenannten Multimetalloxidmassen I des Standes der Technik im Hinblick auf eine Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenammonoxidation von Propan zu Acrylnitril auf.

Gemäß Applied Catalysis A: General 194 bis 195 (2000) S. 479 bis 485 konnte eine Verbesserung der Multimetalloxidmassen I im Hinblick auf ihre Aktivität bei Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenammonoxidation von Propan zu Acrylnitril dadurch erzielt werden, daß die Herstellung des abschließend zur Erzeugung des aktiven Oxids thermisch zu behandelnden innigen Trockengemisches auf hydrothermale Weg vorgenommen wird.

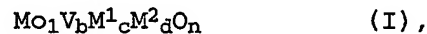
3

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, mit dem eine erhöhte Selektivität der Acrylsäurebildung erzielt wird.

5

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer Multimetall-oxidmasse der allgemeinen Formel I

10



mit

15 $\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

$\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Ga, Pt, Bi, B und Ce,

$b = 0,01$ bis 1 ,

20 $c = 0,01$ bis 1 ,

$d = 0,01$ bis 1 und

$n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

25 gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Herstellung der Multimetalloxidmasse so erfolgt, daß man ein Gemisch aus Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmassen I einer hydrothermalen Behandlung unterwirft, den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt und durch thermische Behandlung in ein ak-
30 tives Oxid überführt.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Multimetalloxidmassen I mit $\text{M}^1 = \text{Te}$.

35 Ferner sind Multimetalloxidmassen erfindungsgemäß günstig, bei denen M^2 Nb, Ta, W und/oder Titan ist. Vorzugsweise ist $\text{M}^2 = \text{Nb}$.

Der stöchiometrische Koeffizient b der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I beträgt mit Vorteil $0,1$ bis $0,6$.

40 In entsprechender Weise beläuft sich der Vorzugsbereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c auf $0,05$ bis $0,4$ und günstige Werte für d betragen $0,01$ bis $0,6$. Besonders günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen I sind solche, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten b , c und d simultan in
45 den vorgenannten Vorzugsbereichen liegen.

4

Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien für die Multimetalloxidmassen I sind jene, die in den Schriften EP-A 608 838, WO 00-29106, JP-A 11/169716 und EP-A 962 253 offenbart sind.

- 5 Die hydrothermale Herstellung von Multimetalloxidaktivmassenvorläufern ist dem Fachmann vertraut (vgl. z.B. Applied Catalysis A: 194 bis 195 (2000) 479-485, Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp. 401 bis 404, Chem. Commun., 1999, 517 bis 518, JP-A 6/227819 und JP-A 2000/26123).
- 10
- Im besonderen wird hier darunter die thermische Behandlung eines, vorzugsweise innigen, Gemisches von Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetalloxidmasse I in einem Überdruckgefäß (Autoklav) im Beisein von überatmosphärischen Druck
- 15 aufweisendem Wasserdampf, üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von $>100^{\circ}\text{C}$ bis 600°C , verstanden. Der Druckbereich erstreckt sich dabei in typischer Weise auf bis zu 500 atm, vorzugsweise auf bis zu 250 atm. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Temperaturen oberhalb von 600°C und Wasserdampfdrücke ober-
- 20 halb von 500 atm angewendet werden, was anwendungstechnisch jedoch wenig zweckmäßig ist. Mit besonderem Vorteil erfolgt die erfindungsgemäße hydrothermale Behandlung unter solchen Bedingungen, unter denen Wasserdampf und flüssiges Wasser koexistieren. Dies ist im Temperaturbereich von $> 100^{\circ}\text{C}$ bis $374,15^{\circ}\text{C}$ (kritische
- 25 Temperatur des Wassers) unter Anwendung der entsprechenden Drücke möglich. Die Mengen an Wasser werden dabei zweckmäßig so bemessen, daß die flüssige Phase die Gesamtmenge der Ausgangsverbindungen in Suspension und/oder Lösung aufzunehmen vermag.
- 30 Erfindungsgemäß möglich ist aber auch eine solche Verfahrensweise, bei der das innige Gemisch der Ausgangsverbindungen die mit dem Wasserdampf im Gleichgewicht befindliche flüssige Wassermenge vollständig absorbiert.
- 35 Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die hydrothermale Behandlung bei Temperaturen von > 100 bis 300°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 150 bis 250°C (z.B. 160 bis 180°C). Bezogen auf die Summe aus Wasser und Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten Multimetalloxidmasse I beträgt der Gewichtsanteil der
- 40 letzteren im Autoklaven erfindungsgemäß in der Regel wenigstens 1 Gew.-%. Üblicherweise liegt der vorgenannte Gewichtsanteil nicht oberhalb von 90 Gew.-%. Typisch sind Gewichtsanteile von 3 bis 60, bzw. von 5 bis 30 Gew.-%, häufig 5 bis 15 Gew.-%.
- 45 Während der hydrothermalen Behandlung kann sowohl gerührt als auch nicht gerührt werden. Zur erfindungsgemäß hydrothermalen Herstellvariante kommen als Ausgangsverbindungen (Quellen) ins-

5

besondere alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen unter Überdruck mit Wasser Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäße hydrothermale Herstellung auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. In der Regel werden die Quellen in feinteiliger Form eingesetzt.

Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B.
10 Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

Geeignete erfindungsgemäß mit zu verwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie
15 Ammoniummetavandat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid (VCl_4) und Vanadinoxyhalogenide wie $VOCl_3$. Zweckmäßigerweise werden als Vanadinausgangsverbindungen solche mitverwendet, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

20 Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie $TeCl_2$, aber auch Tellursäuren wie Orthotellursäure H_6TeO_6 .

25 Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide, wie $SbCl_3$, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb_2O_3), Antimonsäuren wie $HSb(OH)_6$, aber auch Antimonoxid-salze wie Antimonoxid-sulfat (SbO_2) SO_4 .

30 Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z.B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie $NbOCl_3$, Niobhalogenide wie $NbCl_5$, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z.B. Oxalate und
35 Alkoholate. Selbstverständlich können auch die in der EP-A 895809 verwendeten Nb-haltigen Lösungen eingesetzt werden.

Bezüglich aller anderen möglichen Elemente M^2 kommen als erfindungsgemäß geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren
40 Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z.B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

45

Ferner kommen als Ausgangsverbindungen für die erfindungsgemäße hydrothermale Variante Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z.B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben und z.B. in Applied Catalysis A: General 194 - 195

- 5 (200) 479-485 zur Herstellung von erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxiden I verwendet worden bzw. in der darin zitierten Sekundärliteratur offenbart sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp. 401 bis 404.

10

Weitere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z.B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden

erfindungsgemäß solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschuß

- 15 von Sauerstoff unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen in ihre Oxide umwandeln.

Die hydrothermale Behandlung selbst nimmt in der Regel eine Zeitdauer von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen in Anspruch. Ty-

- 20 pisch ist ein Zeitraum von 48 h. Anwendungstechnisch zweckmäßig ist der für die hydrothermale Behandlung zu verwendende Autoklav innenseitig mit Teflon beschichtet. Vorab der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav, gegebenenfalls einschließlich des enthaltenen wäßrigen Gemisches, evakuiert werden. Anschließend
- 25 kann vor der Temperaturerhöhung mit Inertgas (N_2 , Edelgas) gefüllt werden. Beide Maßnahmen können auch unterlassen werden. Selbstredend kann das wäßrige Gemisch zur Inertisierung vorab einer hydrothermalen Behandlung zusätzlich mit Inertgas gespült werden. Die vorgenannten Inertgase können anwendungstechnisch zweckmäßig
- 30 auch dazu benutzt werden, bereits vorab der hydrothermalen Behandlung im Autoklaven überatmosphärischen Druck einzustellen.

Die erfindungsgemäß erforderliche Behandlung des sich im Verlauf der hydrothermalen Behandlung neu gebildeten und nach Beendigung

35 der hydrothermalen Behandlung (nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung kann der Autoklav entweder auf Raumtemperatur abgeschreckt oder langsam, d.h., über einen längeren Zeitraum (z.B. durch sich selbst überlassen) auf Raumtemperatur gebracht werden) abgetrennten Feststoffs wird zweckmäßigerweise bei einer

- 40 Temperatur von 350 bis 700°C, häufig bei einer Temperatur von 400 bis 650°C, bzw. 400 bis 600°C durchgeführt. Sie kann sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte
- 45 Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff

7

und/oder Edelgas, durchgeführt. Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum erfolgen.

Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, 5 kann diese sowohl stehen als auch fließen.

Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.

- 10 Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C. Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C 15 oder 400 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung des hydrothermal erzeugten Katalysatorvorläufers auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse zunächst tablettiert, dann thermisch behandelt und nachfolgend versplittet wird.
- 20 Anwendungstechnisch zweckmäßig wird der im Rahmen der hydrothermalen Behandlung gewonnene Feststoff zur nachfolgenden thermischen Behandlung versplittet.

- Verwendet man für die erfindungsgemäße Herstellung der 25 erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen I die gleichen Ausgangsverbindungen wie für eine konventionelle Herstellung von Multimetalloxiden I und führt man die thermische Behandlung des in konventioneller Weise erzeugten innigen Trocknungsgemisches in gleicher Weise durch, wie die thermische Behandlung des 30 hydrothermal gewonnenen Feststoffs, weisen die erfindungsgemäß hergestellten Multimetalloxidmassen I bezüglich der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure unter gleichen Bedingungen in der Regel eine höhere Selektivität der Acrylsäurebildung sowie eine erhöhte Aktivität auf.

- 35 Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen I können als solche (z.B. zu Pulver oder zu Splitt zerkleinert) oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett sowohl ein Festbett, 40 ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie die in der EP-A 608 838 oder wie die in der WO 00/29106 beschriebene Verfahrensweise durchgeführt werden.

45

D.h., das Reaktionsgasgemisch, mit dem die erfindungsgemäße Multimetalloxidaktivmasse bei Reaktionstemperaturen von z.B. 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C zu belasten ist, kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

5

1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,
44 bis 99 Vol.-% Luft und
0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

10 Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasgemische.

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasgemisches kommen in Betracht:

15

70 bis 95 Vol.-% Propan,
5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produkt-
20 gasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

25 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem
30 hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyll das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ,
35 extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

40 Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

45 Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan. Dies kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifika-

tion abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag. Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar.

10

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren für, auf einmaligen Durchgang bezogene, gleiche Propanumsätze eine erhöhte Selektivität der Acrylsäurebildung ermöglicht.

15 Das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen I entspricht in der Regel im wesentlichen jenen aus den Schriften EP-A 529 853, DE-A 19 835 247 und EP-A 608 838.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidkatalysatoren eignen sich auch zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Methacrylsäure aus deren C₄-Vorläufern wie z.B. iso-Buten oder iso-Butan.

Abschließend sei vermerkt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

30 Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse sind auch 6 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach der Calcination erfolgen. In der Regel erfolgt die Einarbeitung des Verdünners vor der hydrothermalen Behandlung. Erfolgt die Einarbeitung vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, daß er bei der Calcination als solcher im wesentlichen erhalten bleibt. Das gleiche gilt bezüglich der hydrothermalen Behandlung bei einer Einarbeitung vor Durchführung derselben. Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

10

Beispiele

A) Herstellung von Multimetalloxidaktivmassen I

5 1. Hydrothermale Herstellung

100 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO_3) wurden bei einer Temperatur von 50°C zusammen mit 12,5 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6) in 422 ml H_2O gelöst (Lösung 1).

10

24,6 g Ammoniumnioboxalat (20,2 Gew.-% Niob, Firma Starck/Goslar, DE) und 12,5 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Fluka) wurden bei einer Temperatur von 50°C in 422 ml H_2O gelöst (Lösung 2).

15

41,1 g Vanadiumoxysulfathydrat (20,1 g V pro 100 g $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) wurden bei einer Temperatur von 50°C in 500 ml Wasser gelöst (Lösung 3).

20

Unter Aufrechterhaltung der 50°C wurde die Lösung 2 in die Lösung 1 eingerührt. Dann wurde, ebenfalls bei 50°C, die Lösung 3 innerhalb von 1 bis 2 min. in das Gemisch aus Lösung 1 und Lösung 2 getropft.

25

Die dabei resultierende Mischung wurde umgehend in einen Autoklaven (Material Hastelloy C, Innenvolumen 2,5 l) überführt. Ohne Rühren wurde das wäßrige Gemisch im geschlossenen Autoklaven auf 175°C aufgeheizt (innerhalb von 60 min).

30

Nach einer ungerührten Verweilzeit von 48 h bei 175°C im Autoklaven wurde der Autoklav durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt, geöffnet und der in der flüssigen Phase enthaltene Feststoff aus der Lösung abfiltriert, mehrfach mit H_2O gewaschen und bei einer Temperatur von 40°C über Nacht getrocknet.

35

In einer beheizbaren Drehkugel (Innenvolumen: 1 Liter, vgl. beiliegende Figur 1) wurde die Gesamtmenge (80 g) des über Nacht getrockneten Feststoffes während 1 h im Luftstrom (50 Nl/h) bei 250°C gehalten. Das Aufheizen von Raumtemperatur auf die 250°C erfolgte mit einer Aufheizrate von 10°C/min.

40

Anschließend wurden die 50 Nl/h Luftstrom durch 50 Nl/h an molekularem Stickstoff abgelöst und mit einer Aufheizrate von 10°C/min die Temperatur von 250°C auf 600°C erhöht. Die Temperatur von 600°C wurde während 2 h ebenso aufrechterhal-

45

11

ten wie der molekulare Stickstoffstrom. Dann wurde auf eine Temperatur von 25°C (Raumtemperatur) passiv abgekühlt.

Die resultierende Multimetalloxidaktivmasse wies die Zusammensetzung $\text{Mo}_1 \text{V}_{0,29} \text{Te}_{0,13} \text{Nb}_{0,16} \text{O}_n$ auf. Sie wurde im Mörser zu Splitt verstoßen und die Kornfraktion, die durch quadratische Siebmaschen mit einer Kantenlänge von 1,2 mm noch durchfiel, von quadratischen Siebmaschen mit einer Kantenlänge von 0,6 mm aber nicht mehr durchgelassen wurde, durch Sieben abgetrennt.

2. Herstellung gemäß Stand der Technik

In 3564 ml H_2O wurden bei einer Temperatur von 60°C nacheinander 195,3 g Vanadiumoxysulfathydrat (20,1 g V pro 100 g $\text{VOSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$), 469,4 g Ammoniumheptamolybdat (81,5 Gew.-% MoO_3 , Fa. Starck/Goslar) und 80,2 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Fluka) gelöst (Lösung 1).

194,6 g Ammoniumnioboxalat (20,3 Gew.-% Niob, Fa. Starck/Goslar, DE) wurden bei einer Temperatur von 60°C in 660 ml H_2O gelöst (Lösung 2). Man ließ die Lösungen 1 und 2 auf 30°C abkühlen und vereinigte sie unter Aufrechterhaltung der 30°C innerhalb von 5 min., indem man die Lösung 2 zur Lösung 1 gab. Die resultierende Mischung ließ man noch 15 min bei 30°C nachrühren und stellte aus dem wäßrigen Gemisch durch Sprühtrocknung (Eingangstemperatur: 320°C, Ausgangstemperatur: 110°C; AIS Niro Atomizer transportable Minor-Anlage) einen Katalysatorvorläufer her. Das resultierende Sprühpulver wurde tablettiert (5 mm x 3 mm). Die resultierenden Tabletten wiesen eine Seitendruckfestigkeit von 120 N auf.

Die Tabletten wurden wie der hydrothermal hergestellte Feststoff aus 1. thermisch behandelt und zu Splitt verarbeitet, von welchem wiederum die Kornfraktion "0,6 mm - 1,2 mm" durch Sieben als Multimetalloxidaktivmasse abgetrennt wurde. Die stöchiometrische Zusammensetzung lautete $\text{Mo}_1 \text{V}_{0,29} \text{Te}_{0,05} \text{Nb}_{0,16} \text{O}_n$.

40 B). Heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure

Mit jeweils 35 g der abgetrennten Multimetalloxidaktivmassenkornfraktion aus A) 1. bzw. A) 2. wurde ein Rohrreaktor (V2A-Stahl, Wanddicke 2,5 cm, Länge 140 cm, Innendurchmesser 0,85 cm, Kontaktstuhlhöhe 7 cm) beschickt. Vor der Multimetalloxidaktivmasse wurde auf den Kontaktstuhl eine Vor-

12

schüttung aus 30 cm Quarzsplitt (Körnung 1-2 mm) und nach der Multimetalloxidaktivmasse eine Nachschüttung aus 30 cm Quarz-
splitt (Körnung 1-2 mm) aufgebracht. Mittels elektrisch be-
heizter Heizmatten wurde von außen die Außenwandtemperatur
5 des beschickten Reaktionsrohres auf 300°C eingestellt. Dann
wurde das Reaktionsrohr mit 75 Nl/l Katalysator x h eines
Reaktionsgasausgangsgemisches der Zusammensetzung
Propan:Luft:H₂O = 1:15:14 (molare Verhältnisse) von oben nach
unten beschickten (der Sitz des Kontaktstuhles im Reaktions-
rohr war unten). Innerhalb von 2 h wurde dann linear auf die
10 für einen Propanumsatz bei einfachem Durchgang von 25 mol.-%
erforderliche Reaktionsrohrwandtemperatur (Reaktionstempla-
tur) aufgeheizt.

15 Der Druck im Reaktionsrohr betrug ca. 2 atm absolut (der
Druckverlust über das Reaktionsrohr betrug ca. 0,1 atm). Der
Wasserdampf wurde erst bei Erreichung der Reaktionstemperatur
zudosiert (der Wasserdampf kann aber auch von Anfang an mit
zudosiert werden). Das Produktgasgemisch wurde gaschromato-
20 graphisch analysiert.

Als Ergebnisse wurden erhalten:

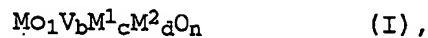
- 25 a) Multimetalloxidaktivmasse A) 1.:
Reaktionstemperatur = T¹
Propanumsatz bei einfachem Durchgang: 25 mol.-%
Selektivität der Acrylsäurebildung: X mol.-%
- 30 b) Multimetalloxidaktivmasse A) 2.:
Reaktionstemperatur = T²
Propanumsatz bei einfachem Durchgang: 25 mol.-%
Selektivität der Acrylsäurebildung: Y mol.-%

Dabei galt: $X > 1,3 \times Y$.

- 35 In der beiliegenden Figur 1 der Calcinationsdrehkugel besit-
zen die verwendeten Ziffern die nachfolgende Bedeutung:
1 = Ofengehäuse
2 = Drehkolben
40 3 = beheizter Raum
4 = Stickstoff-Luftstrom

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I,



10

mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

$\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend
 15 Nb , Ta , W , Ti , Al , Zr , Cr , Mn , Fe , Ru , Co , Rh , Ni , Pd ,
 Ga , Pt , Bi , B und Ce ,

$b = 0,01$ bis 1 ,

$c = 0,01$ bis 1 ,

$d = 0,01$ bis 1 und

20 $n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
 von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt
 wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Multimetall-
 25 oxidmasse I so erfolgt ist, daß man ein Gemisch aus Quellen
 der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse I
 einer hydrothermalen Behandlung unterwirft, den sich dabei
 neu bildenden Feststoff abtrennt und durch thermische Behand-
 lung in ein aktives Oxid überführt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 $\text{M}^1 = \text{Te}$.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 35 $\text{M}^2 = \text{Nb}$.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß $b = 0,1$ bis $0,6$.

- 40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß $c = 0,05$ bis $0,4$.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß $d = 0,01$ bis $0,6$.

45

Zeichn.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 350 bis 700°C erfolgt.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung zunächst bei einer Temperatur von 150 bis 400°C unter Sauerstoff haltiger Atmosphäre und anschließend bei einer Temperatur von 350 bis 700°C unter Inertgasatmosphäre erfolgt.
- 10
9. Verwendung einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I
- 15
- $$\text{Mo}_1\text{V}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{O}_n \quad (\text{I}),$$
- mit
- $\text{M}^1 = \text{Te und/oder Sb},$
- 20 $\text{M}^2 = \text{wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Ga, Pt, Bi, B und Ce},$
- $b = 0,01 \text{ bis } 1,$
- $c = 0,01 \text{ bis } 1,$
- 25 $d = 0,01 \text{ bis } 1 \text{ und}$
- $n = \text{eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird},$
- 30 deren Herstellung so erfolgt ist, daß man ein Gemisch aus Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse I einer hydrothermalen Behandlung unterwirft, den sich dabei neu bildenden Feststoff abtrennt und durch thermische Behandlung in ein aktives Oxid überführt,
- 35 als Katalysator für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure.
- 40
- 45

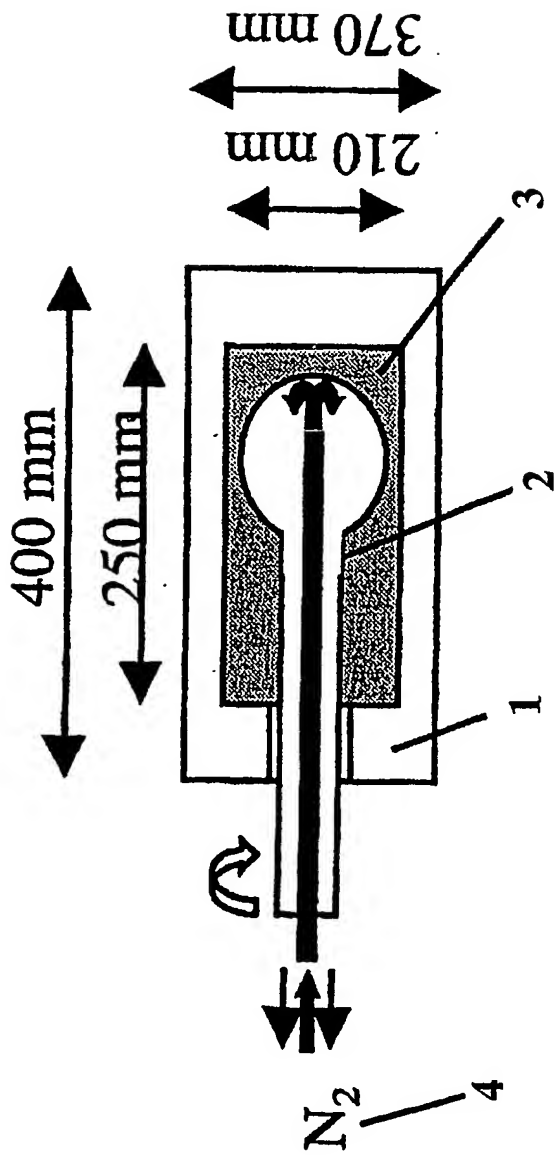


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 01/06821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/215 C07C57/05 B01J23/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

COMPENDEX, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | <p>DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; WATANABE HIROMU ET AL: "New synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalyst for propane ammoxidation" Database accession no. E2000355243726 XP002184151 cited in the application abstract & APPL CATAL A GEN;APPLIED CATALYSIS A: GENERAL 2000 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, vol. 194, 2000, pages 479-485,</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p> | 1-9 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2001

Date of mailing of the international search report

10/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 01/06821

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 200037 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 2000-426034 XP002184152 & JP 2000 143244 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 23 May 2000 (2000-05-23) abstract --- | 1-9 |
| X | EP 0 962 253 A (ROHM & HAAS) 8 December 1999 (1999-12-08) page 2, line 28-34 page 3, line 34 -page 4, line 31 examples 1-12 claims 1,3,5 ----- | 1-7,9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/06821

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| JP 2000143244 | A | 23-05-2000 | NONE |
| EP 0962253 | A | 08-12-1999 | BR 9901568 A 21-12-1999 CN 1236672 A 01-12-1999 EP 0962253 A2 08-12-1999 JP 2000024501 A 25-01-2000 US 6180825 B1 30-01-2001 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06821

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/215 C07C57/05 B01J23/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

COMPENDEX, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; WATANABE HIROMU ET AL: "New synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalyst for propane ammoxidation" Database accession no. E2000355243726 XP002184151 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung & APPL CATAL A GEN;APPLIED CATALYSIS A: GENERAL 2000 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, Bd. 194, 2000, Seiten 479-485, --- -/-- | 1-9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06821

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 200037 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 2000-426034 XP002184152 & JP 2000 143244 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 23. Mai 2000 (2000-05-23) Zusammenfassung ----- | 1-9 |
| X | EP 0 962 253 A (ROHM & HAAS) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) Seite 2, Zeile 28-34 Seite 3, Zeile 34 -Seite 4, Zeile 31 Beispiele 1-12 Ansprüche 1,3,5 ----- | 1-7,9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06821

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| JP 2000143244 | A | 23-05-2000 | KEINE | | |
| EP 0962253 | A | 08-12-1999 | BR | 9901568 A | 21-12-1999 |
| | | | CN | 1236672 A | 01-12-1999 |
| | | | EP | 0962253 A2 | 08-12-1999 |
| | | | JP | 2000024501 A | 25-01-2000 |
| | | | US | 6180825 B1 | 30-01-2001 |